

# PREPARATION OF ALUMINA WITH LOW CONTENT OF RADIOACTIVE ELEMENT

**Patent number:** JP56164013  
**Publication date:** 1981-12-16  
**Inventor:** SHIODA SHIGEAKI; MATSUKI TSUTOMU; KAZAMA SOUICHI; SAKAMOTO AKIRA; HIRAYANAGI KOUTAROU  
**Applicant:** SHOWA KEIKINZOKU KK  
**Classification:**  
- **International:** C01F7/02  
- **European:**  
**Application number:** JP19800067910 19800523  
**Priority number(s):** JP19800067910 19800523

## Abstract of JP56164013

**PURPOSE:** To obtain alumina suitable for using in a semiconductor memory apparatus, by pulverizing a calcined alumina consisting of substantially an alpha-crystal, and washing the pulverized crystal with a dilute mineral acid solution. **CONSTITUTION:** Calcined alpha-alumina must be finely pulverized in order to elute uranium and thorium in a solution of a mineral acid, e.g. nitric acid, by the treatment with the mineral acid solution. After the treatment, the alumina is separated from the mineral acid solution by the solid-liquid separation. The nitric acid is most effective as the mineral acid, and followed by sulfuric acid. Hydrochloric acid has a little effect. The concentration of the mineral acid is preferably about 0.5-0.1N. The resultant separated alumina is then washed fully with water and dried.

---

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-164013

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 F 7/02

識別記号

厅内整理番号  
7106-4G

⑭ 公開 昭和56年(1981)12月16日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 放射性元素含有量の少ないアルミナの製造方法

綾瀬市深谷115の14

⑯ 発明者 坂本明

東京都大田区東矢口1丁目4番  
6の402号

⑰ 特願 昭55-67910

⑰ 発明者 平柳幸太郎

⑱ 出願 昭55(1980)5月23日

横浜市瀬谷区瀬谷町3870の4

⑲ 発明者 塩田重昭

⑲ 出願人 昭和軽金属株式会社

横須賀市二葉2丁目34の14

東京都港区芝公園一丁目7番13  
号

⑳ 発明者 松木勤

⑳ 代理人 弁理士 青木朗 外3名

横浜市金沢区釜利谷町2186の15

3

㉑ 発明者 風間聰一

明細書

1. 発明の名称

放射性元素含有量の少ないアルミナの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 実質的にアルファ晶よりなる焼成アルミナを粉碎し、希薄な鉱酸液中で洗浄することを特徴とする放射性元素含有量の少ないアルミナの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は放射性元素の含有量が極めて低いアルミナの製造方法に関するものであり、さらに詳しく述べるならば半導体メモリ装置のパッケージ等に用いられるアルミニウムの製造方法に関するものである。

半導体メモリ装置では、MOSトランジスタ及びキャパシタを用いて電荷をメモリセル中に注入、貯蔵し且つメモリセルから取出して、電荷の有無により0又は1の情報を検知するMOSRAMタイプの装置が現在主に用いられている。この

MOSRAMでは数ミリ角のシリコン基板の上に16Kビットのメモリセルが構成されており、今後64Kビット又は256Kビットと高集積化されて行くことが予測される。これに伴なつて1個のメモリセルが増え小型化されるが、この事はメモリセルが偶発的に放射線粒子の衝突を受けると1個のアルファ線粒子によりメモリセル中の電荷量と同程度の電荷を生じ、情報のエラー(ソフトエラー)を生じる危険があることを意味している。そこでかかるソフトエラーを防止するための種々の対策が半導体装置製造の分野で知られている。すなわち、メモリセル・パッケージ材にアルファ線遮蔽コーティングを施すとか、あるいは半導体メモリ装置のアーチ二重回路を組み込むなどがあるが、これらはいずれもメモリ装置の製造コストを増大するのみでなく、高集積化に障害をもたらす。従つてメモリセルパッケージ材中のアルファ線放射線元素をソフトエラーを生じない水準に減少させることができるものである。だが、パッケージの材質中の放射線元素の含有量を望ましい

水準に低下させる技術は現在のところ知られていない。本発明者はパッケージの主成分であるアルミナ中のウラン及びトリウムの含有量をアルミナ製造の過程でその原料中の含有量よりも格段に低下させ、半導体メモリ装置のパッケージ材に適したアルミナを製造することを目的として研究を行なつた。ところで、アルファ線の測定は放射線束が少ないので、これを正確に行なうこととはなかなか困難で特に  $0.1$  カウント/ $hr \cdot cm^2$  以下の低領域になると非常に困難であり、信頼できる測定装置は未だ開発されていない。

したがつて、半導体メモリ装置のパッケージ用アルミナの製法を開発するに当つて、先ずアルファ線を定量的に把握する方法を定める必要があつた。この点に関し、アルミナ中に含まれる放射性元素はウラン(U)及びトリウム(Th)である。ウラン(U)はウラン又はアクチニウム崩壊系列に従つて、またトリウム(Th)はトリウム崩壊系列に従つて崩壊し、最終的には安定を経てなる。その崩壊過程において、1原子のU<sup>238</sup>は8個のアルフ

(3)

ppm以下好ましくは約0.1 ppm以下まで低下させるとソフトエラーを防止できるとの発想のもとに極低ウラン・トリウム含有アルミナ製法の研究を行なつたものである。

本発明の目的は半導体メモリ装置内で用いるのに適した、極低放射性元素含有量のアルミナを製造する方法を提供することにある。

本発明に係る方法は、実質的にアルファ晶よりなる焼成アルミナを粉砕し、希薄な鉛酸液中で洗浄することを特徴とする。

以下、本発明を工程順に説明する。

工業的にアルミナを製造するにはポーキサイトを原料としてペイヤー法により後述する処理を施している。ペイヤー法の原料のポーキサイトは产地、鉱区によつて多少異なるが、わが国で用いられているものは3ないし5 ppmのウラン及び5~10 ppmのトリウムを含有している。このようなポーキサイトを苛性ソーダ液に溶解し、不溶部分(赤泥)を沈殿させた時大半のウラン及びトリウムは不溶性赤泥とともに沈殿するが、一部はアル

ミン粒子を、また1原子のU<sup>238</sup>は7個のアルファ線粒子を、トリウム(Th<sup>232</sup>)は6個のアルファ線粒子を放射することは、それぞれの崩壊系列により定まつてゐる。この他、ウラン、トリウムの核分裂から生ずる放射性元素のラジウム(Ra)、プロトアクチニウム(Pa)、アクチニウム(Act)等があるが、これらはその成因からみて本発明による含有量低減の対象外である。従つて、アルミナのアルファ線を測定しなくとも、ウラン又はトリウムを化学的に分析すれば、ウラン又はトリウムのアルミナ中の含有原子数からアルファ線粒子の放射個数を計算することができる。なお、ウラン又はトリウムの化学的分析精度は、中性子放射化分析によると、 $10^{-8} \sim 10^{-10} gr$ まで、またウランは螢光分光分析によると $10^{-5} \sim 10^{-10} gr$ 程度までの十分に高い精度を有するものである。以上のような分析事情に基づいて、本発明者は現状のアルミナ中の0.5~1.0 ppm程度のウラン及び0.025~0.05 ppm程度のトリウム含有量に対し、ウランおよびトリウムの合計含有量で約0.2

(4)

ミン酸ソーダ溶液中に移行する。このようなアルミン酸ソーダ溶液から加水分解により析出させた水酸化アルミニウムは約0.4 ppmのウラン及び約0.02 ppmのトリウムを含有している。かかる水酸化アルミニウムを1200℃以上、好ましくは1250~1500℃に焼成するとアルファ晶の晶の割合が99%以上の実質的にアルファ晶からなる焼成アルミナが得られる。このアルミナ中にはウラン約0.6 ppm、トリウム約0.03 ppmが含有されている。

本発明によると上記実質的にアルファ晶からなる焼成アルミナ(以下これをα焼成アルミナと称する)に粉砕及び鉛酸洗浄の処理を施すが、先ず粉砕の意義及び方法について説明する。

α焼成アルミナは1200℃以上、好ましくは1250~1500℃の高温で焼成されているために、アルミナ単結晶粒子が凝集しており、約30~80ミクロンの寸法の塊状になつてゐる。この状態で鉛酸洗浄処理を行なつてもウラン等の放射性元素は鉛酸液中に十分に溶出しない。そこで粉

(5)

砂の必要が生じるが、この粉碎は $\alpha$ 焼成アルミナが単結晶微粒子(一次結晶)に細分される程度あるいは単結晶微粒子がさらに細分される程度行なうことが好ましい。このようにして粉碎された $\alpha$ 焼成アルミナ粒子からウラン等が溶出する機構は未だ十分には解明されていないが、ウラン等が単結晶微粒子間に介在しており、粉碎により鉛酸と接触可能になつたウラン等が鉛酸中に溶出するか、及び/又は、単結晶微粒子内部に混入していたウラン等が $\alpha$ 焼成アルミナ粒子の粉碎面に露出したために鉛酸液中に溶出するものと考えられる。粉碎粒度はできるだけ微細であり、例えば0.5~5 $\mu$ (ミクロン)が望ましい。粉碎の方法としてはボールミル、振動ミル等による粉碎方法を用いることができる。

次に、鉛酸洗浄処理の意義及び方法について説明する。

本発明の方法によると、 $\alpha$ 焼成アルミナは微細に粉碎されるため極めて多くの粉碎面が露出しているがかかる状態が鉛酸洗浄によりウラン等を溶

(7)

砂と同時に洗浄するものでもよく、後者の場合は通常湿式粉碎と称されている粉碎法となる、この場合は、鉛酸液中で粉碎され、粉碎された $\alpha$ 焼成アルミナが直ちに鉛酸により洗浄される。詳しくは、鉛酸による洗浄の溶出作用は $\alpha$ 焼成アルミナがある程度の粒度まで細分された時点で活発化すると考えられる。

統いて、鉛酸洗浄処理後の工程について説明する。鉛酸洗浄処理によりウラン等を溶解した液はデカンテーションあるいはろ過法等により固液分離し、残渣である $\alpha$ 焼成アルミナ粒子を水で十分に洗浄した後乾燥する。かくして得られた $\alpha$ アルミナ中のウラン等の放射性元素の含有量は処理前の原料アルミナ( $\alpha$ 焼成アルミナ)に比較して2~5%に低下している。

本発明の対象となるアルミナは、アルファ晶よりなる焼成アルミナであればよく、バイヤー法水酸化アルミニウムの焼成によつて製造されるアルミナに限定されず、焼結電子材料用低ソーダアルミナのどときアルファアルミナ等を包含するもの

出させるための必要条件である。そして、鉛酸処理によりウラン及びトリウムが鉛酸液中に溶出され、しかる後適当な固液分離手段により $\alpha$ 焼成アルミナが残渣として鉛酸液から分離される。このようなウラン等の除去効果に関しては、硝酸が最も効果が大きく、原料アルミナ( $\alpha$ 焼成アルミナ)中のウラン含有量0.3~0.7 ppmを0.1~0.03 ppmに低下させることができる。硝酸に次ぐ除去効果を有するものは硫酸である。これらの酸に比べて塩酸はやや効果が低い。これらの鉛酸の濃度は低濃度の方が高濃度より好ましく、例えば0.5~0.1 Nの希酸溶液を $\alpha$ 焼成アルミナ粉碎粒子の洗浄処理に使用する。次に、鉛酸液の温度は特に制限がなく常温でもよく又は若干加温してもよい。さらに、 $\alpha$ 焼成アルミナ粉碎粒子の洗浄処理条件は、洗浄量及び時間を考慮して適宜定めればよいが、一例を挙げると鉛酸液1Lにつき0.8~1.2 gの $\alpha$ 焼成アルミナ粉碎粒子を攪拌しながら30分~1時間鉛酸処理するものであつてもよい。なお、洗浄処理の時期は、粉碎後でもよく、また粉

(8)

である。

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

#### 実施例1

バイヤー法により製造した水酸化アルミニウムを電気炉で1400°Cに2時間焼成し、 $\alpha$ 化率100%、比表面積0.8 m<sup>2</sup>/g、ウラン含有量0.46 ppm、トリウム含有量0.033 ppmの $\alpha$ 焼成アルミナを得た。この $\alpha$ 焼成アルミナ200gを2Lのアルミナポットに、直徑20mmのアルミナボール400g及び0.5 N硝酸液200mLと共に入れ、90 rpmの回転数でアルミナポットを回転しながら40時間湿式粉碎した。粉碎後スラリーをろ過し、さじ4~5gの水で水洗した後110°Cで乾燥した。得られた鉛酸洗浄アルミナ粒子は0.6~4 $\mu$ 粒度を有し、そのウラン及びトリウムの含有量はそれぞれ0.03 ppm及び0.017 ppmであつた。

#### 実施例2

0.5 N硝酸に代えて0.5 Nの硫酸を使用した他

特開昭56-164013(4)

は実施例1と同じ条件で $\alpha$ 焼成アルミナを処理したところ得られた鉱酸洗浄アルミナ中のウラン及びトリウムの含有量はそれぞれ0.04及び0.019ppmであつた。

#### 実施例3

0.5N硝酸に代えて0.5Nの塩酸を使用した他の実施例1と同じ条件で $\alpha$ 焼成アルミナを処理したところ、得られた鉱酸洗浄アルミナ中のウラン及びトリウムの含有量はそれぞれ0.05及び0.021ppmであつた。

#### 実施例4

0.5N硝酸と0.5N硫酸の等量混酸液を使用した他の実施例1と同じ条件で $\alpha$ 焼成アルミナを処理したところ、得られた鉱酸洗浄アルミナ中のウラン及びトリウムの含有量はそれぞれ0.03ppm及び0.018ppmであつた。

#### 実施例5

硝酸の濃度を0.5Nから2Nに変えた他の実施例1と同じ条件で $\alpha$ 焼成アルミナを処理したところ、得られた鉱酸洗浄アルミナ中のウラン及びト

リウムの含有量はそれぞれ0.13及び0.025ppmであつた。

#### 実施例6

実施例1の場合と同様に電気炉で焼成して得た $\alpha$ 焼成アルミナ200gを、2Lのアルミナポットに直径20mmのアルミナポール1.6kgと共に入れ、90rpmの回転数でアルミナポットを回転しながら8時間乾式粉碎した。

得られた粉碎アルミナ粒子50gを実施例1と同じ硝酸液50mlに1時間浸せき後ろ過し、さらに200mlの水で水洗・乾燥したところ、得られたアルミナ中のウラン及びトリウムの含有量はそれぞれ0.05及び0.024ppmであつた。

#### 実施例7

市販の焼結電子材料用低ソーダアルミナ(Na<sub>2</sub>O 0.06重量%)を原料として、鉱酸洗浄処理を行つた。原料アルミナは平均粒子径2.2μの事実上 $\alpha$ アルミナであり、ウラン含有量0.40ppm、トリウム含有量0.024ppmである。

鉱酸洗浄処理条件は実施例1と同様の0.5N硝

01

酸液中における湿式粉碎である。得られた鉱酸洗浄アルミナ粒子は平均粒子径1.4μでウラン及びトリウムの含有量はそれぞれ0.04ppm及び0.02ppmであつた。

#### 比較例1

実施例1の方法で得られた $\alpha$ 焼成アルミナ200gを粉碎せずに、0.5N硝酸液200mlに1時間浸せき後ろ過洗浄乾燥したところ、得られたアルミナ中のウラン及びトリウムの含有量はそれぞれ0.39及び0.030ppmであつた。

#### 比較例2

実施例7の原料アルミナを実施例6と同一の条件で粉碎せずに鉱酸洗浄処理したところ得られたアルミナ中のウラン及びトリウムの含有量はそれぞれ0.35ppm及び0.020ppmであつた。

02

特許出願人

昭和軽金属株式会社

特許出願代理人

弁理士 青木 朗

弁理士 西 錠 和 之

弁理士 村 井 卓 雄

弁理士 山 口 昭 之

03

-72-

THIS PAGE BLANK (USPTO)